

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

 **ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

PCT/RU03/00469

Rec'd PCT/PTO

07 APR 2005

RECEIVED

14 JAN 2004

WIPO

PCT

Наш № 20/12-689

«4» декабря 2003 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002129372 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в ноябре месяце 05 дня 2002 года (05.11.2002).

Название изобретения:

Способ очистки воздуха для топливных элементов
и устройство для его осуществления

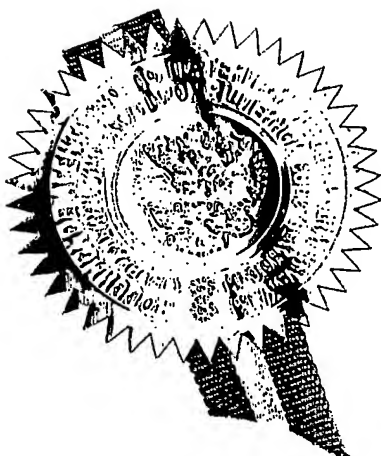
Заявитель:

ЗАО Индепендент Пауэр Технолоджис «ИПТ»

Действительные авторы:

КАРИЧЕВ Зия Рамизович
БЛАТОВ Дмитрий Александрович
СИМАНЕНКОВ Станислав Ильич
ШУБИНА Валентина Николаевна

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Заведующий отделом 20

А.Л. Журавлев

HO1M 8/04, B01D 53/62

**СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

Область техники

Изобретение относится к функциональным вспомогательным системам обслуживания топливных элементов (ТЭ), в частности к способам и устройствам для сорбционной очистки воздуха, потребляемого в ТЭ, от двуокиси углерода.

В ТЭ со щелочным электролитом в качестве окислителя часто используется атмосферный воздух. В атмосферном воздухе содержится от 200 до 400 чнм двуокиси углерода, которая, реагируя с электролитом, образует карбонаты, в значительной степени, снижающие поляризационные характеристики ТЭ. Для увеличения времени работы воздушных электродов ТЭ необходима глубокая очистка воздуха от двуокиси углерода.

Предшествующий уровень техники

Известен способ удаления двуокиси углерода из воздуха, потребляемого в ТЭ (патент США 5 595 949, кл. B01J 20/34, 21.01.97). Способ заключается в пропускании воздуха через заменяемые контейнеры, снаряженные гранулами пористого материала, пропитанными раствором щелочи. После отработки

контейнеры удаляют из устройства и подвергают регенерации. Регенерацию осуществляют прокалкой гранул при температурах 900 – 1400 °С, при которой удаляются карбонаты. После прокалки гранулы подвергают гидратации для образования щелочи.

Второй способ регенерации отработанных гранул, который патентуется в данном патенте, это взаимодействие образовавшихся карбонатов щелочного металла с окисью кальция или гидроксидом бария. При этом образуются нерастворимые карбонаты кальция или бария, которые отфильтровываются, и щелочь, которой повторно пропитывают гранулы.

Недостатком известного способа является повышенная энергоемкость и трудоемкость процесса регенерации сорбента для поглощения двуокиси углерода. Такое устройство требует также затрат материалов, при этом сам процесс регенерации требует специальных мер с точки зрения техники безопасности.

Частично этот недостаток устранен при использовании в качестве регенерируемых поглотителей двуокиси углерода цеолитов (патент США № 6,273,939, кл. B01D 53/04 14.08.2001). Цеолиты достаточно глубоко очищают атмосферный воздух от двуокиси углерода - до 1-2 чнм. Процесс адсорбции осуществляют при давлении 1-100 атм., регенерацию слоя цеолита осуществляют продувкой очищенным воздухом и снижением давления до 0,1 – 5

атм. Для полной регенерации при этом необходимо повышение температуры до $50 \div 250^{\circ}\text{C}$. По мнению заявителя, наиболее предпочтительным является температура 250°C . Причем атмосферная влага значительно снижает адсорбционную способность цеолитов по диоксиду углерода. Для восстановления сорбционной способности цеолитов необходимо их прокаливание при температурах $500 \div 600^{\circ}\text{C}$. Таким образом, применение метода КЦА (краткоциклового адсорбции – в английской терминологии PSA, TSA, PTSA), при котором очищаемый газ сжимают до определенных давлений (от $2 \div 100$ атм.), при которых происходит адсорбция диоксида углерода. Затем давление снижают, очищенный воздух направляют к потребителю, часть очищенного воздуха - продуктового газа - используют для промывки слоя поглотителя от поглощенных примесей.

Применение метода КЦА требует значительного расхода энергии, специальных компрессоров и довольно сложного метода управления.

Известно устройство (Патент США 5 595 949) для удаления двуоксида углерода для ТЭ. Устройство состоит из заменяемых контейнеров, которые снаряжены гранулами пористого материала, пропитанными раствором щелочи. После отработки контейнеры удаляются из устройства и подвергаются регенерации. Регенерация

осуществляется методом прокалики гранул при температурах $900 \pm 1400^{\circ}\text{C}$ для удаления карбонатов, после прокалики гранулы подвергаются гидратации для образования щелочи.

Недостатком известного устройства является повышенная энергоемкость и трудоемкость процесса регенерации сорбента для поглощения двуокиси углерода. Такое устройство требует также затрат материалов, при этом сам процесс регенерации нежелателен с точки зрения техники безопасности.

Недостатки этого устройства частично устранены в устройстве известном из ЕР 1 155 729, кл. В 01 D 53/047, 21.11.2001. Устройство содержит побудитель расхода воздуха (компрессор или вентилятор), соединенный посредством трубопроводов и запорной арматуры с адсорберами, снаряженными поглотителем и соединенными с входом потребителя очищенного воздуха. В адсорберы загружен поглотитель, содержащий слой активированного угля и слой цеолита.

Недостатком такого устройства является высокий расход энергии, сложность конструкции и управления его работой, а также большой расход сбрасываемого воздуха (в несколько раз больше, чем количество очищенного).

По совокупности существенных признаков и достигаемому техническому результату является в качестве прототипа для способа патент США 5 595 949, а в качестве прототипа для устройства – EP1155729.

Сущность изобретения

Задачей изобретения является создание непрерывного способа и на его основе устройства глубокой очистки воздуха от двуокиси углерода без замены контейнеров, блоков, патронов и снижение энергоемкости за счет применения таких адсорбентов двуокиси углерода, которые быстро адсорбировали бы ее и легко регенерировались при небольших затратах энергии.

Указанный технический результат достигается созданием способа очистки воздуха для ТЭ, при котором исходный воздух пропускают через адсорбер с поглотителем двуокиси углерода, затем сорбент регенерируют нагревом, причем в адсорбер помещают поглотитель, содержащий гидратированные оксиды переходных металлов, которые регенерируют отработанным в топливном элементе воздухом при температуре $60 \div 120^{\circ}\text{C}$. Нагрев воздуха, поступающего на регенерацию, осуществляют до достижения относительной влажности от 15 до 85%.

Указанный технический результат достигается также тем, что в устройстве очистки воздуха для ТЭ, содержащем побудитель потока

воздуха, соединенный посредством трубопроводов и запорной арматуры с адсорберами, снаряженными поглотителем двуокиси углерода, и соединенными с воздушным входом топливного элемента, при этом, запорная арматура выполнена в виде переключателей, обеспечивающих поочередное подключение входа и выхода одного из адсорберов к побудителю расхода воздуха и воздушному входу топливного элемента соответственно, а выхода другого адсорбера через нагреватель к воздушному выходу топливного элемента. В адсорберы загружен продукт, содержащий гидратированные оксиды переходных металлов, например гидратированный оксид циркония.

Указанный технический результат может быть достигнут также тем, что устройство очистки воздуха для топливных элементов, содержащем побудитель потока воздуха, соединенный посредством трубопроводов с адсорберами, снаряженными поглотителями двуокиси углерода и соединенными с входом топливного элемента, адсорберы, отделенные друг от друга перегородкой, установлены в едином корпусе с возможностью вращения вокруг продольной оси и поочередного подключения по входу к побудителю потока, а по выходу к выходу топливного элемента, в адсорберы загружен продукт, содержащий гидратированные оксиды переходных металлов, и на входе в адсорбер, подключенному к выходу ТЭ по

воздуху установлен нагреватель. Внутри адсорберов и нагревателей может быть установлена теплоизоляция. Размещение адсорберов, разделенных перегородкой, в одном корпусе с возможностью их вращения вдоль продольной оси позволяет оказаться от запорной арматуры и одного из нагревателей, что существенно упрощает схему устройства. При вращении непрерывном или периодическом адсорберы поочередно становятся то на регенерацию, то на поглощение CO_2 .

Применение в адсорбере поглотителя, содержащего гидратированные оксиды переходных металлов, обеспечивает глубокую очистку воздуха от диоксида углерода, необходимую для работы ТЭ. Одновременно достигается снижение энергоемкости процесса регенерации. Кроме того, процесс регенерации такого поглотителя требует использования увлажненного воздуха, а именно такой воздух имеется на выходе ТЭ.

Использование отработанного в ТЭ воздуха для регенерации поглотителя, содержащего гидратированные оксиды переходных металлов, позволяет полностью восстанавливать поглотитель благодаря тому, что отработанный воздух имеет повышенную влажность и не содержит двуокись углерода. Пары воды, поступая в адсорбер гидролизуют поверхностные карбонаты, образующиеся на

поверхности поглотителя при адсорбции двуокиси углерода, и отдуваются воздухом, не содержащем двуокись углерода.

Нагрев воздуха в диапазоне температур от 60 до 120°C выбран по следующим причинам: при температуре ниже 60°C из-за малой скорости регенерации необходим более длительный прогрев слоя поглотителя, что ведет к снижению эффективности очистки воздуха от двуокиси углерода. При температуре выше 120°C и особенно при низком влагосодержании воздуха происходит необратимая дегидратация поглотителя и разрушение его структуры.

Осуществление нагрева воздуха, поступающего на регенерацию, до достижения относительной влажности от 15 до 85% обеспечивает проведение процесса регенерации поглотителя. При относительной влажности выше 85% происходит капиллярная конденсация водяных паров в порах сорбента, приводящая к уменьшению активной поверхности поглотителя. Это, в свою очередь, уменьшает сорбционную активность поглотителя и снижает производительность устройства. При относительной влажности ниже 15% процесс регенерации поглотителя происходит не полностью из-за замедления гидролиза поверхностных карбонатов, что так же приводит к снижению производительности устройства

Соединение выхода адсорберов с выходом ТЭ обеспечивает возможность регенерации поглотителя двуокиси углерода сбрасываемым из ТЭ воздухом, который, работая в режиме окисления кислородом воздуха водорода, не содержит двуокиси углерода, а высокая влажность этого воздуха, как указывалось выше, существенно интенсифицирует процесс регенерации поглотителя. Одновременно увеличивается коэффициент использования воздуха, что снижает энергоемкость процесса регенерации поглотителя.

Загрузка в адсорберы продукта, содержащего гидратированные оксиды переходных металлов, обеспечивает быстрое поглощение двуокиси углерода при комнатной температуре и регенерацию при относительно низкой температуре порядка $60 \div 120^{\circ}\text{C}$. Причем крутая выпуклая изотерма адсорбции характеризует способность поглотителя удалять двуокись углерода при ее низких концентрациях. Таким образом, достигается упрощение конструкции и снижение энергоемкости процесса десорбции.

Размещение на выходах адсорберов нагревателей обеспечивает достижение необходимых для регенерации температуры и относительной влажности воздуха. Это техническое решение более эффективно, чем установка одного общего нагревателя на выходе из топливного элемента, так как продолжительность работы адсорберов в режиме сорбции двуокиси

углерода по времени может отличаться от длительности процесса регенерации и поэтому более целесообразно для каждого адсорбера вести процесс нагрева воздуха независимо от другого. Также техническое решение эффективно и при использовании устройства, содержащего более двух адсорберов. И в этом случае достигается снижение энергопотребления за счет перевода регенерируемых адсорберов на продувку холодным воздухом, не содержащим диоксида углерода.

Снаряжение адсорберов поглотителем, содержащим гидратированный оксид циркония, по сравнению с другими переходными металлами, обеспечивает наименьшие затраты энергии на регенерацию и наиболее глубокую очистку исходного воздуха от двуокиси углерода. У гидратированного оксида циркония более высокая емкость по диоксиду углерода и более крутая изотерма адсорбции из всего ряда сорбентов на основе переходных металлов, что позволяет удалять двуокись углерода из очищаемого воздуха при более низких ее концентрациях.

Установка теплоизоляции внутри адсорберов и нагревателей уменьшает инерционность устройства за счет снижения затрат на нагрев и охлаждение оболочек указанных элементов конструкции, что в конечном итоге ведет к уменьшению энергоемкости.

Сущность изобретения поясняется чертежами и описанием

работы заявленных устройства и способа.

Перечень фигур чертежей

На фиг.1 представлен один вариант принципиальной пневматической схемы заявленного устройства

На фиг.2 представлен другой вариант принципиальной пневматической схемы заявленного устройства.

На фиг.3 показан в разрезе возможный вариант выполнения конструкция адсорбера 3.

На фиг.4 показан в разрезе возможный вариант выполнения конструкции нагревателя. Один вариант выполнения устройства очистки воздуха (фиг.1) включает побудитель расхода воздуха (компрессор или вентилятор) 1, переключатель потока 2 в виде двухходового крана соединенный с входом адсорберов 3(1) и 3(2). На выходе адсорберов установлены нагреватели 4(1) и 4(2), соединенные с переключателем потока 5, подключающего один из адсорберов к воздушному входу ТЭ 6, а другой (регенерируемый) к воздушному выходу ТЭ 6.

Другой вариант выполнения устройства очистки воздуха (фиг.2) включает побудитель расхода воздуха (компрессор или вентилятор) 1, соединенный с входом одного из адсорберов 3(1) и 3(2), расположенных в одном корпусе и разделенных перегородкой 7. На

входе в один из адсорберов (регенерируемый), соединенным с выходом ТЭ 6 установлен нагреватель 4.

**Сведения, подтверждающие возможность осуществления
изобретения**

Предлагаемый способ реализуется следующим образом. В адсорберы 3(1) и 3(2) загружают сорбент на основе гидратированных оксидов переходных металлов в виде гранул с размерами 1,5 – 2 мм, либо в виде блоков с каналами различного диаметра. Затем на входах адсорберов устанавливают нагреватели 4(1) и 4(2) и адсорберы подсоединяют через переключатели потока 2 и 5 к побудителю расхода 1 и топливному элементу 6 как показано на схеме фиг.1. После этого включают побудитель расхода воздуха 1 и через переключатель потока 2 исходный воздух при комнатной температуре ($15 \div 25$ °C) подают в адсорбер 3(1), в котором осуществляют глубокую очистку от диоксида углерода за счет взаимодействия последнего с сорбентом. Очищенный от диоксида углерода воздух через нагреватель 4(1) с отключенным нагревом и переключатель потока 5 подают на вход топливного элемента 6, в котором происходит процесс выработки электроэнергии за счет окисления водорода с поглощением кислорода воздуха и выделением паров воды. При этом отработанный влажный воздух с пониженным содержанием кислорода через выход топливного

элемента 6 подают через переключатель потока 5 на нагреватель 4(2), в котором отработанный в топливном элементе воздух нагревают до температуры 60-120 °С и подают на выход адсорбера 3(2). При этом происходит регенерация поглотителя с выделением диоксида углерода. Выходящий из адсорбера воздух сбрасывают в атмосферу через переключатель 2, так как он непригоден для дальнейшего использования из-за наличия диоксида углерода и низкого содержания кислорода. После окончания процесса десорбции переключатели 2 и 5 переводят во второе положение (показано пунктиром). При этом исходный воздух очищают от диоксида углерода в адсорбере 3(2), а адсорбер 3(1) переводят в режим регенерации. При этом время сорбции выдерживают равным времени регенерации. В устройстве, выполненном согласно фиг.2, один из входов адсорберов постоянно подключен к побудителю расхода воздух 1, другой вход постоянно подключен через нагреватель 4 к выходу ТЭ 6. Переключение адсорберов на очистку воздуха или на регенерацию осуществляется путем вращения адсорберов вокруг продольной оси. Один адсорбер, подключенный к побудителю, очищает воздух, поступающий в ТЭ, другой, подключенный к выходу ТЭ регенерируется. Затем поворотом вокруг оси адсорберы меняются местами.

Пример реализации.

В адсорберы объемом 2,0 дм³ каждый загружали гранулированный поглотитель состава: $\text{ZrO}(\text{OH}) \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. При температуре 20-25 °С и давлении 0,1 МПа через один из адсорберов пропускали атмосферный воздух с расходом 170 л/мин и содержанием диоксида углерода 400-500 чнм. Продолжительность цикла сорбции составила 15 мин. При этом концентрация диоксида углерода на выход из адсорбера составила 1 чнм. В это же время второй адсорбер переключали в режим регенерации. Регенерацию адсорбера осуществляли потоком воздуха с расходом 170 л/мин и температурой 80°С и относительной влажностью 40%.. Продолжительность цикла регенерации составила 15 мин, после чего второй адсорбер переключали в режим сорбции, а первый - в режим регенерации, которой установлен также пульт управления 8.

Адсорбер (фиг.3) содержит корпус 9, на котором крепится верхняя крышка 10, в которой установлен фильтр 11. Между корпусом 9 и верхней крышкой установлено уплотнение 12, под которым внутри корпуса 9 смонтированы пружины 13, взаимодействующие с верхней сеткой 14 с диаметром меньше нанесенной на стенки корпуса теплоизоляции 15, выполненной из вспененного пенополиуретана, заключенного в защитный кожух 16. Шпильки 17 предназначены для поджима сорбента 18 путем стягивания сетки нижней 19 и сетки

верхней 14. В нижней части адсорбера установлена крышка нижняя 20 с аэрозольным фильтром 21.

Нагреватель (фиг.4) содержит спираль 22, заключенную в корпус 23, в котором установлены также датчик температуры 24 и термостойкая теплоизоляция 25.

Предлагаемое устройство работает следующим образом:

Сорбент 18 в виде гранул из гидратированного оксида циркония загружается в адсорберы 3(1) и 3(2), для чего на корпус 9 устанавливается теплоизоляция 15 и кожух 16, крышка 10 с аэрозольным фильтром 11 и прокладкой 12. Затем к фильтру 11 крепятся пружины 13 и устанавливается верхняя сетка 14 со шпильками 17. В полость адсорбера загружается сорбент 18, после чего устанавливается нижняя сетка 19 и производится стяжка сеток 14 и 19 шпильками 17., после чего устанавливается теплоизоляция 21 и нижняя крышка 20.

На фланце крышек 20 устанавливаются нагреватели 4(1) и 4(2). Адсорберы подключаются к побудителю расхода воздуха и к ТЭ согласно схемы фиг.1 или фиг.2. Технология работы устройства описана выше.

Предлагаемый способ и устройство обеспечивают глубокую очистку воздуха от диоксида углерода и эффективную регенерацию сорбента, содержащего гидратированный оксид циркония, нагретым

влажным воздухом, после его использования в топливном элементе, что упрощает технологический процесс и резко снижает энергозатраты.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что заявленные способ и устройство могут быть реализованы на практике с достижением заявленного технического результата, т.е. они соответствуют критерию «промышленная применимость».

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

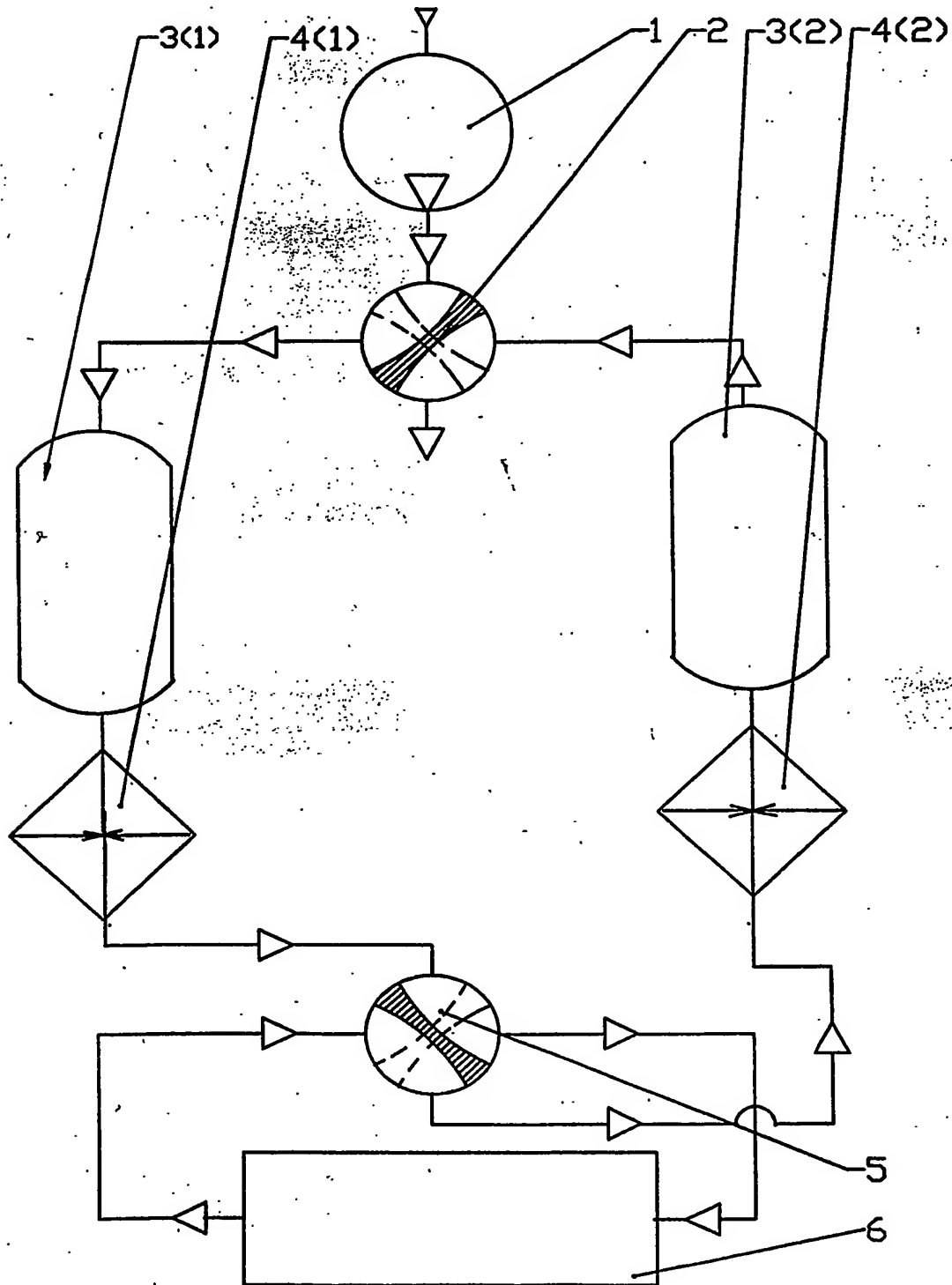
1. Способ очистки воздуха для топливных элементов, при котором исходный воздух пропускают через адсорбер с поглотителем двуокиси углерода, затем сорбент регенерируют нагревом, отличающийся тем, что в адсорбере используют поглотитель, содержащий гидратированные оксиды переходных металлов, которые регенерируют отработанным в топливном элементе воздухом при температуре $60 \div 120$ °С.
2. Способ очистки воздуха для топливных элементов по п. 1, отличающийся тем, что нагрев воздуха, поступающего на регенерацию, осуществляют до достижения относительной влажности от 15 до 85%.
3. Устройство очистки воздуха для топливных элементов, содержащее побудитель потока воздуха, соединенный посредством трубопроводов и запорной арматуры с адсорберами, снаряженными поглотителем двуокиси углерода и соединенными с воздушным входом топливного элемента, отличающееся тем, запорная арматура выполнена в виде переключателей, обеспечивающих поочередное подключение входа и выхода одного из адсорберов к побудителю расхода воздуха и воздушному входу топливного элемента соответственно, а выхода другого адсорбера через нагреватель к воздушному выходу топливного элемента.

4. Устройство очистки воздуха для топливных элементов, содержащее побудитель потока воздуха, соединенный посредством трубопроводов с адсорберами, снаряженными поглотителем двуокиси углерода и соединенными с воздушным входом топливного элемента, отличающийся тем, что адсорберы, отделенные друг от друга перегородками, размещены в одном корпусе с возможностью вращения вокруг продольной оси и поочередного подключения по входу к побудителю потока воздуха, а по выходу через нагреватель к воздушному выходу топливного элемента. .

5. Устройство очистки воздуха для топливных элементов по п.п. 3 или 4, отличающееся тем, что адсорберы снаряжены поглотителем, содержащим гидратированный оксид циркония.

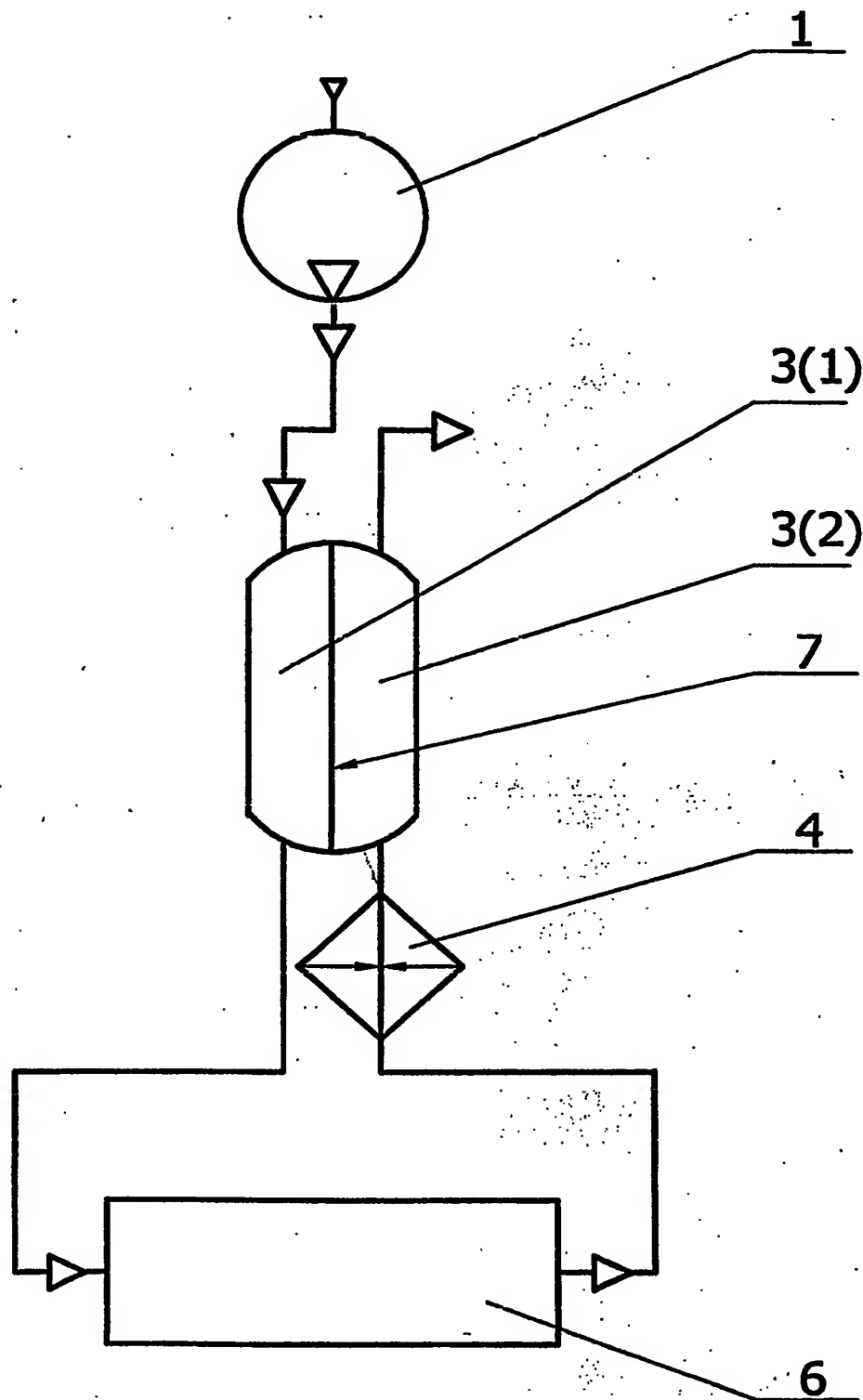
6. Устройство очистки воздуха для топливных элементов по п.п. 3 или 4, отличающееся тем, что внутри адсорберов и нагревателей установлена теплоизоляция.

**Способ очистки воздуха для топливных элементов
и устройство для его осуществления**



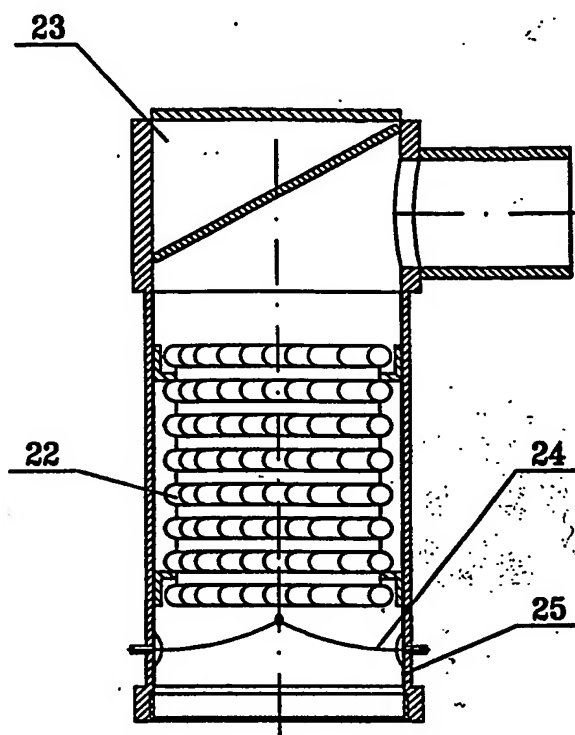
Фиг. 1

**Способ очистки воздуха для топливных элементов
и устройство для его осуществления**

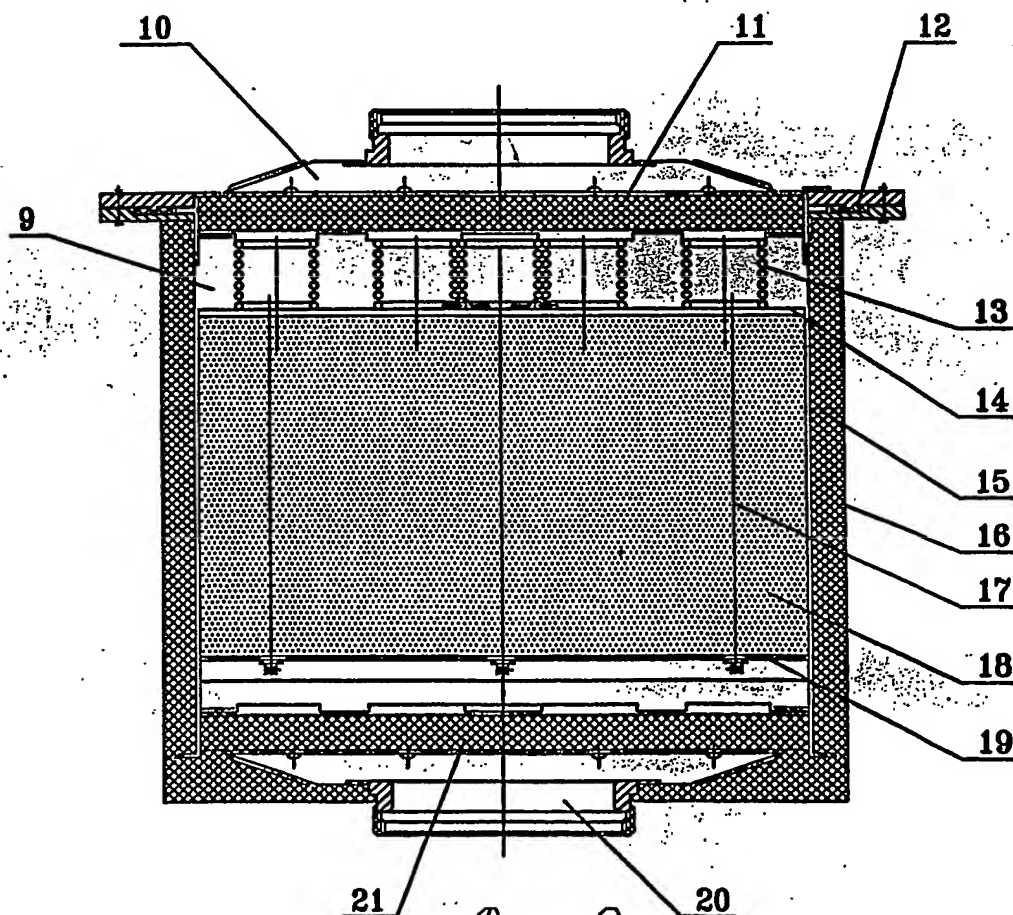


Фиг 2

Способ очистки воздуха для топливных элементов и устройство для его осуществления



Фиг. 4



Фиг. 3

РЕФЕРАТ

Изобретение относится к функциональным вспомогательным системам обслуживания топливных элементов (ТЭ), в частности к способам и устройствам для сорбционной очистки воздуха, потребляемого в ТЭ, от двуокиси углерода. Согласно изобретению способ очистки воздуха для ТЭ, при котором исходный воздух пропускают через адсорбер с поглотителем двуокиси углерода, затем сорбент регенерируют нагревом, в адсорбере используют поглотитель, содержащий гидратированные оксиды переходных металлов, которые регенерируют отработанным в топливном элементе воздухом при температуре $60 \div 120$ °С. Нагрев воздуха, поступающего на регенерацию, осуществляют до достижения относительной влажности от 15 до 85%. Устройство очистки воздуха для топливных элементов содержит побудитель потока воздуха, соединенный посредством трубопроводов и запорной арматуры с адсорберами, снаряженными поглотителем двуокиси углерода, и соединенными с воздушным входом топливного элемента, при этом, запорная арматура выполнена в виде переключателей, обеспечивающих поочередное подключение входа и выхода одного из адсорберов к побудителю расхода воздуха и воздушному входу топливного элемента соответственно, а выхода другого адсорбера через

нагреватель к воздушному выходу топливного элемента. Устройство очистки воздуха для топливных элементов, содержащее побудитель потока воздуха, соединенный посредством трубопроводов с адсорберами, снаряженными поглотителем двуокиси углерода и соединенными с воздушным входом топливного элемента может быть выполнено так, что адсорберы, отделенные друг от друга перегородками, размещены в одном корпусе с возможностью вращения вокруг продольной оси и поочередного подключения по входу к побудителю потока воздуха, а по выходу через нагреватель к воздушному выходу топливного элемента. Адсорберы могут быть снаряжены поглотителем, содержащим гидратированный оксид циркония. Внутри адсорберов и нагревателей может быть установлена теплоизоляция.